

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—130491

⑬Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑭日本分類	庁内整理番号	⑮公開 昭和54年(1979)10月9日
B 01 J 23/74		13(9) G 32	7624—4G	
B 01 J 23/80		13(9) G 33	7624—4G	発明の数 2
B 01 J 23/84 //		13(9) G 01	7624—4G	審査請求 未請求
B 01 J 37/02	1 0 3	16 C 113	7624—4G	
B 01 J 37/10		16 C 11	7624—4G	(全 7 頁)
C 07 C 3/58			6785—4H	
C 07 C 15/04			6956—4H	

⑯モノ又はポリアルキル芳香族炭化水素含有石油分画の水による脱アルキル用触媒

ウ・ドユ・ボン・ヌフ119

⑰特 願 昭54—32187

⑱出 願 昭54(1979)3月19日

優先権主張 ⑲1978年3月20日 ⑳フランス (FR)㉑78 07987

㉒発 明 者 ダニエル・デュプレ  
フランス国86000ポワチエ・ル

㉓発 明 者 ミシエル・グラン  
フランス国69360セルゼン・ド  
ユ・ローヌ・ルウ・デ・フルー  
ル25

㉔出 願 人 エルフ・ユニオン  
フランス国75007パリ・ルウ・  
ジャン・ニコ12

㉕代 理 人 弁理士 川口義雄 外1名

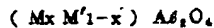
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

モノ又はポリアルキル芳香族炭化水素含有石油分画の水による脱アルキル用触媒

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 改良された性質の活性、選択率及び安定度を示すスピネルに0.1～5重量%の割合で堆積された少なくとも1種の遷移金属を含有する型の触媒に於いて、支持体が式



[式中、Mはニッケル、鉄、コバルトの如き遷移の二価の非貴金属、M'はマグネシウム、マンガン、銅、亜鉛の如き2a, 7b, 1b又は2b族に属する二価金属]で示される混合スピネルであり、M/M'のモル比が0.5～5.0好ましくは1～2.0の範囲で変わり得ることを特徴とするモノ又はポリアルキル芳香族炭化水素含有石油分画の水による脱アルキル用触媒。

ル用触媒。

- (2) 混合スピネルがMの塩とM'の塩との混合水溶液から製造され、前記水溶液中でpH6.5までのアンモニアにより金属水酸化物の沈殿が生成され、140～180℃で乾燥せられた水酸化物が約600℃までの複数段階で漸進的に煅焼され、温度900～1100℃での加熱によつてスピネルへの転換が生成されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の触媒。

- (3) 選択された金属の塩の水溶液又は酸溶液を用い、乾式含浸又は湿式含浸により混合スピネルに少なくとも1種の遷移金属を堆積し、前記の如く含浸された支持体を乾燥し、次に空气中で煅焼し、脱アルキル反応以前に温度400～500℃の水素流で還元し、温度400～600℃の水蒸気流で5分間～15時間の範囲の時間に亘つて処理することを特

徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載の触媒。

- (4) 混合スピネルがスピネル ( $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ )

であり、 $\text{Ni}/\text{Mg}$  の比が1~3の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載の触媒。

- (5) 混合スピネルがスピネル ( $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ )

であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項、第(2)項又は第(4)項に記載の触媒。

- (6)  $\text{M}'$  が7b, 1b及び2B族から選択され、特にスピネル ( $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ), ( $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ) 又は ( $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ) を

形成すべくマンガン、銅又は亜鉛であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載の触媒。

- (7) 1種又は2種の遷移金属が0.1~5%の割合で混合スピネルに堆積されており、これらの金属が、ロジウム、イリジウム、白金、パ

ラジウムのグループから選択されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項~第(6)項のいずれかに記載の触媒。

- (8) 混合スピネルに堆積された2種の遷移金属を含んでおり、これらの2種の金属の相対比が1/10~10/1の範囲であり得ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項~第(7)項のいずれかに記載の触媒。

- (9) 下記の条件、即ち、温度350~600℃好ましくは375~550℃、圧力1~80バール好ましくは1~60バール、炭化水素の液空間速度0.1~10時<sup>-1</sup>好ましくは0.3~4時<sup>-1</sup>、水/炭化水素のモル比2~20好ましくは4~10の条件下の芳香族炭化水素分画の水による脱アルキルに於ける特許請求の範囲第(1)項~第(8)項のいずれかに記載の触媒の適用。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はモノ又はポリアルキル芳香族炭化水素の水による接触脱アルキル方法に係る。本発明方法の特徴は、特別な製法によつて混合スピネルから構成された支持体に堆積された少くとも1種の遷移金属を含む特定の触媒を使用することである。ベンゼンの要求量に依るために、芳香族アルキル炭化水素の1部の脱アルキルは事実上必要である。水蒸気処理によつて、かなりの量の水素の生成を伴つて前記の脱アルキルを達成し得る。

遷移金属を基剤とする触媒を使用した水による脱アルキル方法はいくつか公知である。ヘンセルの米国特許(第2,436,923号)は1948年に最初に前記の如き方法を記載した。特許請求の範囲に記載の触媒はCo, Ni, Ru, Rh, Pd, Os及びIrを含む。Pt, ラビノグイッチー・マスリヤンスキーはフランス特許第1,588,876号及びこれに対応する特許に於いて、遷移の貴金属を含む触媒、詳細

には、純粋アルミナ又はニッケルもしくはコバルトにドーピングされたアルミナに堆積されたロジウムを含む触媒を特許請求の範囲に記載している。日本の三菱グループは、アルミナ支持体へのセリウム又はウラニウムのドーピングによるロジウムの性能の改良を特許請求の範囲に記載している(フランス特許第2,169,875号)。UOPは、鉄及びカリウムにドーピングされた酸化クロム-アルミナ上のロジウムを基剤とする触媒を記載している(米国特許第3,436,433号及び第3,646,706号)。また、ガードラーはドイツ特許(第2,357,406号)に於いて、アルミナの代替物として酸化クロムの使用が有利な水による脱アルキル方法を記載している。最近ではエクソンが(米国特許第4,013,734号に於いて)、アルミナにバナジウムをドーピングして行なわれるアルミナ上のRh触媒の改良を特許請求の範囲に記載している。

CFRは、ロジウムと錳とを結合させて達成さ

れる弱酸性アルミナに堆積されたロジウムの性能向上を記載している。一方ではロジウムは脱アルキル方法に対する最も活性の金属の1つであるが、他方では触媒の支持体が触媒の性能に於いて重要な役割を果たすことも事実であると考えられる。

本発明の目的は、混合スピネル  $MxM'_{1-x}Al_2O_3$ 、〔式中、Mは特に鉄、ニッケル及びコバルトの如き金属から選択された遷移族の二価の金属であり、M'は2a, 7b, 1b又は2b族の二価の金属、好ましくはマグネシウム、マンガン、銅又は亜鉛であり、比M/M'は0.5~5.0好ましくは1~20の範囲にある〕から構成される支持体に堆積された少なくとも1種の遷移族の金属を含む被支持金属触媒の特に重要な性能に関する本出願人の知見を開示することである。本発明の触媒は、芳香族炭化水素の脱アルキル反応に於いて高度な活性を達成し、同時に、良好な選択率と共に驚異的な安定性を達成し得る。これらの触媒の性能は、処理条

件のいかなる変更をも伴うことなく400時間維持される。脱アルキルは、0~80バール好ましくは0~60バールの圧力下で400~600℃好ましくは420~550℃の温度範囲で生じられる。

供給速度に基づく炭化水素の液空間速度は0.1~10時<sup>-1</sup>、好ましくは0.3~4時<sup>-1</sup>である。供給される水と炭化水素とのモル比は2~20、好ましくは4~10の範囲である。

スピネルは、一般式  $AB_2O_4$ 〔式中、Aは二価金属及びBは三価金属〕で示される混合酸化物である。いくつかの場合、極めて稀ではあるが、Aが四価の金属でBが二価の金属でもよい。これらは、内部で酸素イオンが立方最密パッキングを形成している立方結晶構造を有する化合物である。

金属イオンは、2種の座席に位置し得る。即ち、金属イオンが4個の酸素イオンに包囲された四面体座席又は金属が8個の酸素イオンに包囲された

八面体座席に位置し得る。A及びBの夫々の位置によつて、通常型スピネル及び逆スピネル構造に分けられる。乾式又は湿式によりスピネルを製造し得る。乾式では、触媒通常は酸素の存在中で2種の酸化物AOと $B_2O_3$ との等モル混合物を高温に加熱する。湿式では、水酸化物A(OH)<sub>2</sub>とB(OH)<sub>3</sub>との共沈を生じ、次に高温で煅焼する。

アルミニウムスピネル  $MAl_2O_4$  の場合、好ましい煅焼温度は通常、900~1,100℃である。比較的最近の研究では（特に、エー・エム・ルービンシュタイン、Kin. I Katal 1967, 8 (45) 1094参照）、NiO,  $Al_2O_3$  の如きある種の酸化物の混合物は、300℃から再組織され、スピネルとしての再結晶は700℃から始まる。従つて、900~1,100℃の間でスピネルへの転換が極めて迅速である。

スピネル、スピネルの構造及びスピネルの製造に関しては、ビー・バスケル、"ル・ノーボー・

トレテ・ドウ・シミ・ミネラル"、マノン版(1961)、VI巻、596ページに完全に記載されている。更に、スピネルの構造に関しては、アール・ビー・ヘスロップ及びビー・エル・ロビンソン、"インオーガニック・ケミストリー"、ELSEVIER P. Co 3版1967、207ページを参照し得る。また、いくつかの製法に関しては、フランス特許第2086903号及び米国特許第3791992号を参照し得る。

本発明によれば、支持体として使用される混合スピネルの製造は、MOと $Al_2O_3 + M'O$ と $Al_2O_3$ 〔式中、M及びM'は2種の二価金属である〕との混合物を高温に加熱して実施される。このようにして混合スピネル  $(MxM'_{1-x})Al_2O_3$  が製造される。前記の如く製造された支持体に、周期律表の遷移族から選択された1種又は複数種の活性金属が堆積される。好ましくはイリジウム、ロジウム又はそれらの混合物を0.1~5重量%の割合で使用する。前記の如く堆積された遷移族の貴金属の相対比は1/10

～10/1 の範囲である。

金属の導入は、選択された金属の塩の水溶液又は酸溶液からの乾式含浸又は湿式含浸により実施される。乾式含浸では、溶液の量が、支持体の飽和維持量に正確に等しい。前記の如き含浸後、溶液は完全に吸収される。湿式含浸では、過剰正味量の溶液を使用する。金属はこの溶液から吸着される。完全な吸着を達成するために、所望の場合、溶液を穏やかに蒸発させ得る。

所望の1種又は複数種の金属の導入後、触媒を乾燥し、次に空気煏焼する。反応前に、温度400～550℃の水素流で還元する。還元後、温度400～600℃の水蒸気流で5分間～15時間好ましくは $\frac{1}{2}$ 時間<sup>～4時間</sup>の間、触媒を処理する。

(以下余白)

モニアを添加して沈殿を終了する。pH 6.5を越えようと金属、特にニッケルの一部のアンモニア錯体によつて再溶解が生じられ得るので、pH 6.5を越えないように注意する。このことは、黄青色溶液の出現によつて示される。

共沈殿物を減圧ブフナー漏斗で戸過する。共沈殿物を減圧下160℃で36時間乾燥し、次に、イオン交換水500mlにとつて洗浄する。再び戸過し、次に減圧下160℃で48時間乾燥する。200℃で1時間、400℃で1時間、次に600℃で2時間加熱して煏焼する。これにより灰黒色の固体が得られる。900℃で3時間、次に1,000℃で15時間支持体を煏焼してスピネルへの転換を生起する。次にデシケータで冷却する。このときの固体は、黄青色を有する。これは、更に濃い青色のスピネル $NiAl_2O_4$ の色と白色のスピネル $MgAl_2O_4$ の色との中間の色である。固体56.5gが回収され、これは98%以上の理論的収率に相

トルエンの脱アルキルに適用された下記の実施

例により、本発明を非限定的に説明する。

#### 実施例 I

混合スピネル $Ni_{0.5}Mg_{0.5}Al_2O_4$ に堆積されたロジウム0.6重量%を含む触媒を下記の方法で製造する。

不断に攪拌しつつイオン交換水500mlに硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  258g (理論的分子重量375.1g)と硝酸ニッケル $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  50g (理論的分子重量290.8g)と硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  43g (理論的分重量255.4g)とを溶解する。

溶解は吸熱性なので、2時間の間、穏やかに加熱して溶液を周囲温度に戻す。

次に、下記の方法で金属水酸化物を沈殿させる。極めて強く攪拌しつつ、最初に現れた水酸化物のフロックが再溶解されなくなるまでpH 22°の濃アンモニアを添加する。pH 6.5まで2Nアン

当する。0.1N酢酸15ml中に(ロジウム39～40%)塩化ロジウム水和物0.55gを溶解する。この溶液に、混合スピネル( $Mg, Ni$ ) $Al_2O_4$  35gを浸漬する。5分間不断に攪拌し、1時間空気中に静置する。全部の液体が吸収されるように溶液の量を計算する。次に触媒を140℃で4時間乾燥し、2段階で煏焼する。即ち、200℃まで温度を徐々に上昇させつつ $\frac{1}{2}$ 時間、次に500℃で $\frac{1}{2}$ 時間煏焼する。次にデシケータ内で触媒を冷却する。前記の如く製造された触媒20gを固定層を備えた反応器内に配置し、下記の条件下で試験を実施する。層の温度438℃。圧力=6バール(5相対バール)、トルエンのVVH(触媒の単位量当り及び1時間当りのトルエンの量)=0.9、 $H_2O$ /トルエンのモル比=8、23時間処理後の通過トルエンに対するベンゼンのモル収量0.86、これは転換トルエンに対して0.81である。

実施例II～V

これらの実施例では、本発明の触媒の性能と比較するために、 $\text{MAl}_2\text{O}_3$  又は  $\text{MCr}_2\text{O}_3$  又は  $\text{MRh}_2\text{O}_3$  型の単純スピネルに蒸着されたロジウムを含む触媒の性能を示す。(  $\text{MRh}_2\text{O}_3$  の場合、ロジウムはスピネル中に直接含まれる。)

試験条件は、圧力2パール、触媒層の温度465℃、 $\text{v.v.h.}$  0.9、 $\text{H}_2\text{O}/\text{トルエン}$ のモル比8.0である。結果を表Iに示す。

触媒 $\kappa$ 2は明らかに、単純スピネルに堆積されたロジウム触媒のうちで最も活性の触媒である。安定度を測定するために、200時間の試験を実施した(表II)。下記の条件で試験を実施する。温度450℃、 $\text{v.v.h.}$  0.90、 $\text{H}_2\text{O}/\text{トルエン}$ モル比8、圧力2パール。触媒 $\kappa$ 2は良好な活性と十分に良好な安定度とを有するが、極度に良好な選択率を持たない。

温度442℃、圧力2パール、 $\text{v.v.h.}$  0.90及び $\text{H}_2\text{O}/\text{トルエン}$ のモル比=8という条件下で試験する。

試験結果を表IVに示す。本発明の触媒 $\kappa$ 6は、極めて良好な選択率と共に特に高度な活性を示す。安定度も実に驚異的である。

実施例IX

決定要因が十分な安定度及び可能な最も高度な選択率である工業生産条件下の触媒 $\kappa$ 6の作用を測定するために、該触媒を396℃で試験した(表V)。

この表は、転換率40～50%の間の触媒 $\kappa$ 6のすぐれた選択率を明らかにする。この選択率は、本質的に生成物中のかなりの量のキシレンの出現により限定される(炭化水素液相中0.8～2%)。

(以下余白)

実施例VI

実施例Iの条件(438℃、 $\text{v.v.h.}$  0.9、 $\text{H}_2\text{O}/\text{トルエン}$ =8)下で種々の圧力で触媒 $\kappa$ 1を試験する。結果を表IIIに示す。

本発明の触媒 $\kappa$ 1の活性は、単純スピネル $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ 上の0.6%Rhの触媒の活性と実質的に同じである。これと対照的に、選択率及び特に安定度は明らかに向上している。例えば6パールで9時間から360時間までの間、処理パラメータを変更せずにかなる失格も観察されない。

実施例VII

実施例Iの方法で混合スピネル $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_3$ に堆積された0.6%Rhを含む触媒(触媒 $\kappa$ 6)を製造する。ニッケル及びマグネシウムの塩の量を、化学量論的割合 $\frac{\text{Ni}}{\text{Mg}}=3$ となるように調整する。(硝酸アルミニウム25.8gに対し、硝酸ニッケル7.5g及び硝酸マグネシウム2.05gである。)前記の如く製造された触媒1.0gを

実施例IX～XV

これらの実施例は、種々の処理条件に於ける触媒 $\kappa$ 6の作用を測定すべく行なわれる。(表VI)。

実施例XVI～XIX

ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムの混合スピネルに堆積されたロジウム0.5%と別のVIII族金属0.1%とを含有しているバイメタル触媒を、含浸用の金属塩の量を調整して実施例VIIIの方法で製造する。選択支持体は $\text{Ni}/\text{Mg}$ の比=3の実施例VIIIの支持体である。

結果を表VIIに示す。バイメタルRh、Pt及びRh、Pd及びRh、Irはすぐれた選択率を示す。これらのバイメタル中で、ロジウム-イリジウム触媒が最も安定である。

実施例XX

スピネル $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ に於いて、ニッケルの1部をマグネシウムで置換すると、芳香族炭化水素の水による脱アルキルのために全く驚異的な性質を

有する触媒が製造される。以後の実施例により、  
混合スピネル  $NixM_{1-x}Al_2O_4$  (式中、 $M$ は7b、  
1b及び2b 族の二価金属である) に堆積されたロ  
ジウムを含む触媒のすぐれた性質を理解し得る。  
支持体は実施例Iの方法によりマグネシウム塩を  
化学量論的量の金属  $M$  の塩で置換して製造される。  
結果を表IIに示す。

表 I

実施例	触媒番号	組 成	2 時		6 時		24 時	
			転換率	選択率	転換率	選択率	転換率	選択率
II	2	$NiAl_2O_4$ 上の 0.6% Rh	93.7%	76%	91.0%	80.5%	84.7%	82.0%
III	3	$MgAl_2O_4$ 上の 0.6% Rh	49.0%	87.3%	49.0%	87.0%	48%	87.5%
IV	4	$CuAl_2O_4$ 上の 0.6% Rh	32.5%	92.9%	32.4%	92.9%	31.8%	93.1%
V	5*	ロジウム0.6重量% のアルミナ上の $NiRh_2O_4$	25.4%	85.5%	21.8%	87.1%	19.4%	87.8%

\* この触媒は、アルミナに、 $Ni/Rh = 0.5$  であり且つ触媒のロジウム含量0.6重  
量%であるために必要な量のニッケル及びロジウムの塩を混合させて製造される。  
次に実施例Iと同様の方法で触媒を高温(900℃次に1000℃)で焼結する。

表 II

触媒及び試験条件	時間(時)	転換率	選択率	ベンゼン収量 (5%過剰ベンゼン1モル当り)
$NiAl_2O_4$ 上の0.6%Rh ( $\Delta 2$ ) 450℃ 2バー $v/vh = 0.90$ 触媒10gで $H_2O$ $H_2O/トランス = 8$ +10℃(460℃)	2 時	90%	72%	0.648
	6 時	88%	73%	0.642
	24 時	84%	76%	0.638
	50 時	76%	77%	0.585
	200 時	73%	77.5%	0.566
	210 時	79%	74%	0.585

表 III

触媒及び試験条件	時間(時)	P=2バー		P=6バー		P=41バー	
		転換率	選択率	転換率	選択率	転換率	選択率
$\Delta 1$ 混合スピネル上Rh0.6% $Ni_{0.9}Mg_{0.1}Al_2O_4$ 438℃ $v/vh = 0.9$ 触媒10gで $H_2O$ $H_2O/トランス = 8$	6 時	80%	76%	85.5%	78%	80%	79%
	24 時	75%	80%	81.5%	81%	79%	80%
	50 時	71%	82%	76.5%	82%	78%	81%
	90 時	70%	83%	73.5%	83%	78%	81%
	200 時	69%	84%	73.5%	83%	78%	81%
	360 時			73.5%	83%		

表 IV

触媒及び試験条件	時 間	転換率	選択率
$\Delta 6$ スピネル混合物 $Ni_{0.9}Mg_{0.1}Al_2O_4$ 上の0.6%Rh 442℃ $v/vh = 0.90$ 触媒10gで $H_2O$ $H_2O/トランス = 8$ 2バー	6 時	95.6%	77%
	24 時	93.5%	81.5%
	50 時	92.7%	82.5%
	100 時	91.5%	82.8%
	150 時	89.5%	84.0%
	200 時	88.5%	84.2%

表 V

触媒及び試験条件	時 間	転換率	選択率
$\Delta 6$ 396℃ $v/vh = 0.90$ $H_2O$ $H_2O/トランス = 8$ 2バー	6 時	50.8%	91.5%
	24 時	47.3%	93.5%
	50 時	44.9%	95.7%
	200 時	41.2%	96.0%

表 VI

実験例 番号	試験条件				時間(時)	転換率	選択率
	温度	圧力	VVH	H <sub>2</sub> O/トレン			
IV (再線)	396°C	2.5-ル	0.90	8	50時	44.9%	95.7%
	405°C	2.5-ル	0.90	8	50時	50.9%	91.0%
	426°C	2.5-ル	0.90	8	50時	70.9%	89.0%
	442°C	2.5-ル	0.90	8	50時	92.7%	82.5%
XIII	430°C	2.5-ル	1.45	5.4	6時	64.1%	88.5%
	-	-	-	-	24時	61.9%	89.5%
	-	-	-	-	50時	59.1%	91.0%
	-	-	-	-	200時	54.8%	92.2%
XIV	400°C	6.5-ル	0.90	8	6時	57.0%	90%
	-	-	-	-	24時	53.2%	91.5%
	-	-	-	-	50時	51.1%	92.5%
	-	-	-	-	200時	50.9%	92.8%
XV	400°C	41.5-ル	0.90	8	6時	54.1%	91%
	-	-	-	-	24時	53.0%	92%
	-	-	-	-	50時	53.0%	92.5%
	-	-	-	-	200時	52.8%	92.5%

表 VII

実験例 番号	触媒 番号	金属	試験条件				6時 転換率	24時 転換率
			温度	圧力	VVH	H <sub>2</sub> O/トレン		
XVI	7	0.5% Rh 0.1% Ir	405°C	2.5-ル	0.9	8	52% 91%	48.5% 93.5%
XVII	8	0.5% Rh 0.1% Pt	405°C	2.5-ル	0.9	8	51% 92%	45% 95.5%
XVIII	9	0.5% Rh 0.1% Pd	405°C	2.5-ル	0.9	8	51% 92%	45.5% 95.5%
XIX	6	0.6% Rh	405°C	2.5-ル	0.9	8	55% 89.5%	52.5% 90.5%

表 VIII

実験例 番号	触媒	組成	試験条件				50時間後の結果	
			温度	圧力	VVH	H <sub>2</sub> O/トレン	転換率	選択率
XX	10	Ni <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上の0.6% Rh	426°C	2.5-ル	0.9	8	69.5%	89.5%
XXI	11	Ni <sub>0.7</sub> Cu <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上の0.6% Rh	426°C	2.5-ル	0.9	8	64.5%	90%
XXII	12	Ni <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上の0.6% Rh	426°C	2.5-ル	0.9	8	65.5%	90%
XI(再線)	6	Ni <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上の0.6% Rh	426°C	2.5-ル	0.9	8	70.9%	89.0%